

El operador hamiltoniano electrónico de cualquier sistema (átomo o molécula con N electrones) se puede escribir:

$$H = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{N_i} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$V_{N_i}$  es el operador asociado a la atracción por el o los núcleos del electrón i.

Si se define para cada electrón un hamiltoniano de core:

$$H^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{N_i} \quad (2)$$

el hamiltoniano (1) se puede descomponer en:

$$H^c = \sum_{i=1} H^c(i) \quad (3)$$

que es un operador de core que tiene la forma de una suma de términos monoelectrónicos y

$$\sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

que es un operador de repulsión interelectrónica.

En un estado representado por un determinante de Slater construido a partir de N espín-orbitales  $|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|$  el valor de la energía se calcula por:

$$E = \left\langle |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N| H |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \right\rangle$$

Y se puede escribir en la forma:

$$E = \sum_{k=1}^N H_k^c + \sum_i \sum_{j < i} (J_{kl} - K_{kl})$$

donde

$$H_k^c = \langle \chi_k(1) | H^c(1) | \chi_k(1) \rangle$$

$$J_{kl} = \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(1) \chi_l(2) \rangle$$

$$K_{kl} = \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_l(1) \chi_k(2) \rangle$$

## Operadores monoelectrónicos

Consideremos un operador monoelectrónico que se escribe como la suma de términos que actúan cada uno de ellos sobre las coordenadas de un solo electrón  $i$ :

$$A = \sum_i A(i) \quad (1)$$

Y queremos calcular la integral:

$$\langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle \quad (2)$$

Donde  $|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n\rangle$  representa un determinante de Slater normalizado.

Tendremos

$$\begin{aligned} & \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n) \left| \sum_i A(i) \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n) \right\rangle \\ &= \sum_i \langle \chi_i(i) | A(i) | \chi_i(i) \rangle = \sum_i \langle \chi_i(1) | A(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (3) \end{aligned}$$

Esta integral se puede calcular para un electrón cualquiera (el 1).

Tendremos pues finalmente,

$$\langle A \rangle = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle = \sum_i \langle \chi_i(1) | A(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (4)$$

y para los términos no-diagonales:

$$\langle A \rangle = \langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n | A | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_n \rangle = \sum_i \langle \chi_k(1) | A(1) | \chi_m(1) \rangle \quad (5)$$

## Operador bielectrónico

Si se escribe en la forma:

$$B = \sum_i \sum_{j < i} B(i, j) \quad (5)$$

Que es el prototipo del operador de interacción entre electrones.

Tendremos:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left| \chi_1(1) \dots \chi_i(i) \dots \chi_n(n) \left| \sum_i B(i, j) \right| \chi_1(1) \dots \chi_i(i) \dots \chi_n(n) \right\rangle \right. \\ &= \sum_i \sum_{j < i} \left[ \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | B(1,2) | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \right. \\ & \left. - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | B(1,2) | \chi_i(2) \chi_j(1) \rangle \right] \quad (6) \end{aligned}$$

## Hamiltoniano de campo medio

El operador hamiltoniano electrónico se puede escribir:

$$h_k = -\frac{1}{2}\Delta + V_N + v_k$$

$V_N$  es el operador asociado a la atracción por el o los núcleos del electrón  $i$ .  
 $v_k$  es un operador asociado a la interacción del electrón individual con el conjunto de los otros  $n-1$ , que varía de orbital a orbital.

Hipótesis :  $v_k$  es independiente del orbital.

Definimos un hamiltoniano efectivo o de campo medio:

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + V_N + v$$

La mejor aproximación de los orbitales moleculares  $\psi_k$

$$\psi_k = \sum_{i=1} c_{vk} \varphi_v$$

se obtiene resolviendo el determinante secular, con

$$H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | h | \varphi_\nu \rangle$$

¿ como determinar el potencial electrónico promedio?

## CALCULO DE ORBITALES $\pi$ DE MOLÉCULAS PLANAS: METODO DE HÜCKEL

Hipótesis:

1. Las integrales de tipo

$$H_{\nu\nu} = \alpha_{\nu}$$

se tratan como parámetros característicos del átomo portador del orbital  $\varphi_{\nu}$

2. Las integrales del tipo

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$$

se tratan como parámetros característicos del enlace entre el átomo portador del orbital  $\varphi_{\mu}$  y el átomo portador del orbital  $\varphi_{\nu}$

Se toman como cero cuando los átomos no son vecinos inmediatos.

3. Se desprecian las integrales de recubrimiento.

Las ecuaciones a resolver quedan :

$$c_1 H_{11} + \dots + c_j H_{1j} + \dots + c_n H_{1n} = e c_1$$

$$\dots$$
$$c_1 H_{n1} + \dots + c_j H_{nj} + \dots + c_n H_{nn} = e c_n$$

Tenemos además

i) ortogonalidad: 
$$\sum_{\nu} c_{\nu k}^2 = 1$$

ii) población electrónica  $\pi$  de los átomos: 
$$q_{\nu} = \sum_k n_k c_{\nu k}^2$$

$n_k$  es el grado de ocupación del orbital molecular  $k$  ( $= 0, 1, 2$ )

iii) carga neta del átomo:  $Q_{\nu} = N_{\nu} - q_{\nu}$

## Aplicación a hidrocarburos insaturados

El operador hamiltoniano electrónico se puede escribir:

$$H_{\nu\nu} = \alpha$$

$$H_{\mu\nu} = \beta$$

estas integrales se relacionan na pares de C.

Las energías de los orbitales son:

$$\begin{aligned} e_k &= \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle = \\ &= \alpha \sum c_{\nu k}^2 + \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\nu k} c_{\mu k} \beta_{\nu\mu} \\ &= \alpha + m_k \beta \end{aligned}$$

dado que

$$\beta_{\nu\mu} = \beta, 0$$

$$\text{y} \quad \sum_{\nu} c_{\nu k}^2 = 1$$

### Ejemplo: eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Por su simetría, el sistema  $\pi$  de esta molécula se trata como una molécula diatómica homonuclear:

$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

con energía  $e_k = \alpha + \beta$

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

con energía  $e_k = \alpha - \beta$

El estado de más baja energía es u. La molécula tiene dos electrones  $\pi$ , la energía del sistema es:

$$E_{\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

Cuando un átomo diferente del C está involucrado en una red de enlaces  $\pi$  conjugados, el método de Huckel se generaliza definiendo las integrales  $\alpha_X$  para los heteroátomos X y las integrales  $\beta_{CX}$  (Carbono-Heteroátomo) o  $\beta_{XY}$  (heteroátomo-heteroátomo):

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

$$\beta_{XY} = K_{XY} \beta$$

Los coeficientes han sido tabulados, por ejemplo (Streitwieser y Trong Anh).

Tableau 5.1 Paramètres pour la méthode de Hückel

Atome	$h_X$	Liaison	$K_{XY}$	Atome	$h_X$	Liaison	$K_{XY}$
$\dot{C}$	0	$-C=C-$	1	$\ddot{O}$	2	$-O-C$	0,8
		$\begin{array}{c} \diagup \\ C-C \\ \diagdown \end{array}$	0,9	$\dot{O}^+$	2,5	$O^{\pm}-C$	1
		$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$	1,1	$\dot{S}$	0,2	$S=C$	0,6
$\dot{N}$	0,5	$N=C$	1	$\ddot{S}$	0,5	$-S-C$	0,4
		$N=N$	1	B	-1	$B-C$	0,7
		$\begin{array}{c} \diagup \\ N-N \\ \diagdown \end{array}$	0,6			$B-N$	0,6
$\ddot{N}$	1,5	$N-C$	0,8	$\ddot{F}$	3	$F-C$	0,7
$\dot{N}^+$	2	$N^{\pm}-C$	1	$\ddot{Cl}$	2	$Cl-C$	0,4
$\dot{O}$	1	$O=C$	1	$\ddot{Br}$	1,5	$Br-C$	0,3

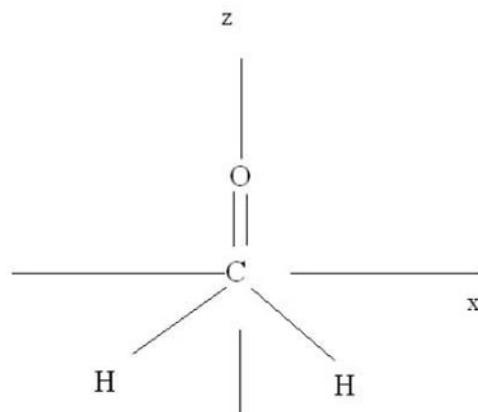
La notación con puntos significa el número de electrones aportados al sistema  $\pi$ .

Ejemplo: Sistema  $\pi$  del formaldehído.

1. En la aproximación de Hückel, calcular la energía de los OM  $\pi$  y determinar los coeficientes de los OA para cada OM. Tomar

$$\beta_{CO} = \beta$$

$$\alpha_O = \alpha + \beta$$



El determinante de Slater se escribe:

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - e & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha - e \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha + \beta - e & \beta \\ \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

$$m_1 = 1.618\beta, \quad m_2 = -0.618\beta$$

$$m = (e - \alpha)/\beta$$

Los correspondientes OM son:

$$\psi_1 = 0.85\phi_1 + 0.53\phi_2$$

$$e_1 = \alpha + 1.618 \beta \quad \text{nivel enlazante}$$

$$\psi_2 = 0.53\phi_1 - 0.85\phi_2$$

$$e_2 = \alpha - 0.618 \beta \quad \text{nivel antienlazante}$$

2. Calcular las poblaciones electrónicas  $\pi$  de los átomos y las cargas netas.

$$q_O = 2 \times 0.85^2 = 1.44$$

$$\text{a) } q_C = 2 \times 0.53^2 = 0.56$$

$$Q_O = 1 - q_O = -0.44$$

$$\text{b) } Q_C = 1 - q_C = 0.44$$

## DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES PARA EL OZONO

El estudio estructural de la molécula de ozono muestra la existencia de dos enlaces  $\pi$ . En la teoría de OM las funciones de onda que describen el sistema  $\pi$  con 4 electrones:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$

1. Los términos  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  conduce a integrales  $S_{ij}$  y los términos  $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$  a integrales coulombianas  $\alpha_i$  y de intercambio  $\beta_{ij}$ .  
Desarrollar

$$\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = E \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

2. En el método de Hückel  $S_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ ,  $\alpha_i = \alpha \forall i$ ,  $\beta_{ij} = \beta$  si  $i$  y  $j$  son átomos vecinos y  $\beta_{ij} = 0$  en caso contrario. Encontrar los coeficientes  $c_i$ .
3. Encontrar los valores propios  $E_i$  ( $E_1 < E_2 < E_3$ ) de energía de los OM y representar los niveles de energía del ozono.
4. Determinar la ecuación analítica de los orbitales moleculares de tipo  $\pi$
5. El índice de enlace  $p_{xy}$ , que representa la cantidad de enlace  $\pi$  que existe entre dos átomos consecutivos de O, depende del # de electrones  $n_i$  del OM y de los coeficientes  $c_{ij}$  de los orbitales monoatómicos. Calcularlos.
6. Calcular la carga electrónica  $\pi$  de los diferentes átomos.
7. Calcular la carga neta de los átomos y comparar con las de la estructura de Lewis

## Respuestas

1. Los OM son de la forma

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$

Desarrollamos entonces

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E \langle \varphi | \varphi \rangle$$

2. Usamos la aproximación de Huckel

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$$

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \beta$$

$$\beta_{31} = S_{12} = S_{23} = S_{31} = 0$$

Los valores de  $c_i$  se escogen para minimizar la energía.

3. Se obtienen tres valores propios para la energía:

$$E_1 = \alpha + \beta\sqrt{2}$$

$$E_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - \beta\sqrt{2}$$

4. Al sustituir  $E_1$  en la ecuación secular permite establecer relación entre  $c_{1j}$  de la función de onda  $\varphi_1$ , etc. Se obtiene:

$$\varphi_{OM(1)} = 0.500 \varphi_1 + 0.707 \varphi_2 + 0.500\varphi_3$$

$$\varphi_{OM(2)} = 0.707 \varphi_1 - 0.707\varphi_3$$

$$\varphi_{OM(3)} = 0.500 \varphi_1 - 0.707 \varphi_2 + 0.500\varphi_3$$

5. Índice de enlace  $p_{xy}$ , que representa la cantidad de enlace  $\pi$  que existe entre dos átomos consecutivos de O, depende del # de electrones  $n_i$  del OM y de los coeficientes  $c_{ij}$  de los orbitales monoatómicos:

$$p_{xy} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ix} c_{iy}$$

$$p_{12} = 2(0.5 \times 0.7) + 2(0.707 \times 0) + 0(0.5) \times (-0.707) = 0.707$$

$$p_{23} = 2(0.707 \times 0.5) + 2(0 \times 0.707) + 0(-0.707 \times 0.5) = 0.707$$

Los dos enlaces  $\pi$  son equivalentes lo que confirma la igualdad de las distancias O-O.

6. La carga  $\pi$  del átomo x :

$$q_{\pi} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ix}^2$$

$$q_{\pi}(O^1) = 2(0.5)^2 + 2(0.707)^2 + 0(0.5)^2 = 1.5$$

$$q_{\pi}(O^2) = 2(0.707)^2 + 2(0)^2 + 0(-0.707)^2 = 1.0$$

$$q_{\pi}(O^3) = 2(0.5)^2 + 2(-0.707)^2 + 0(0.5)^2 = 1.5$$

El total corresponde a los 4 electrones  $\pi$  del ozono.

7. Cargas netas:  $O^1$ ,  $q_1 = -0.5$ ,  $O^2$ ,  $q_2 = +1$ ,  $O^3$ ,  $q_3 = -0.5$   
Se llega al híbrido de resonancia de Lewis.